

# POLYIMIDE VARNISH FOR OPTICAL MATERIAL AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP3062868  
**Publication date:** 1991-03-18  
**Inventor:** YAMADA NORIYOSHI; others: 02  
**Applicant:** NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
**Classification:**  
- international: C09D179/08; G02B1/04  
- european:  
**Application number:** JP19890196501 19890731  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP3062868

**PURPOSE:** To obtain the title varnish providing optical materials having excellent light transmission, heat resistance and small light transmission loss by dissolving a specific imidated polyamic acid in a solvent.

**CONSTITUTION:** 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluoropropane dianhydride shown by formula I is reacted with 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl shown by formula II in a solvent to give a polyamic acid, which is imidated and redissolved in a solvent to give the objective varnish.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2688698号

(45)発行日 平成9年(1997)12月10日

(24)登録日 平成9年(1997)8月29日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 179/08			C 0 9 D 179/08	Z
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	

請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平1-196501	(73)特許権者	999999999 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目19番2号
(22)出願日	平成1年(1989)7月31日	(72)発明者	山田 典義 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
(65)公開番号	特開平3-62868	(72)発明者	西 史郎 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
(43)公開日	平成3年(1991)3月18日	(72)発明者	山本 二三男 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)
		審査官	安藤 達也

(54)【発明の名称】 光学材料用ポリイミドワニス及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 2,2-ビスー (3,4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物と2,2' -ビス (トリフルオロメチル) -4,4' -ジアミノビフェニルを溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸をイミド化率20%~98%の範囲でイミド化したものが溶媒中に溶解していることを特徴とする光学材料用ポリイミドワニス。

【請求項2】 2,2-ビスー (3,4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物と2,2' -ビス (トリフルオロメチル) -4,4' -ジアミノビフェニルを溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸をイミド化後、生成物に溶媒を添加するか、又は生成物を溶媒に加えるか、あるいは生成したポリイミドを単離して溶媒に加えることにより、イミド化したものを溶媒に溶解す

ることを特徴とする請求項1記載の光学材料用ポリイミドワニスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は光透過性の優れたポリイミドフィルムの作製に用いるための光学材料用ポリイミドワニスに関する。

【従来の技術】

ポリイミドは耐熱性プラスチックとして使用されている。ポリイミドの中でフッ素を含有するものは、ほとんど無色透明で、耐熱性にも優れているため、従来のポリメチルメタクリレートやポリカーボネートでは実現不可能であった耐熱性光学材料として有望なプラスチックである。

【発明が解決しようとする課題】

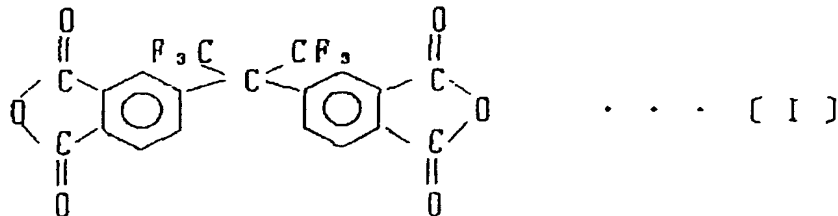
しかし、透明の含フッ素ポリイミドであっても、光学

材料として使用するには光透過損失が大きいという欠点があった。

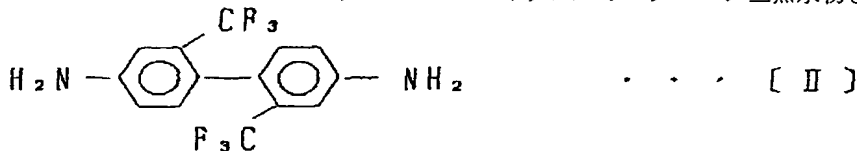
本発明の目的は、従来のポリイミドでは実現できなかった耐熱性に優れ、光透過損失の小さい光学材料を製造するためのポリイミドワニスを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は光学材料用ポリイミドワニスに関する発明であって、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸をイミド化率20%~98%の範囲でイミド化したものが溶媒中に溶解していることを特徴と\*



で表される2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-



で表される2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸を部分イミド化させたものを溶媒中に溶解して含有するワニスであることを特徴とする。

本発明者らは、ポリイミドフィルムの光透過損失の低減方法を種々検討した結果、ポリイミドワニスを熱処理(乾燥・硬化)することによりポリアミック酸から直接作製したポリイミドフィルムは光透過損失が大きい、ポリイミドワニスのポリアミック酸をある程度イミド化した後、一旦、溶媒に溶解し、この溶液を塗布してから熱処理(乾燥・硬化)を行って作製したポリイミドフィルムは光透過損失が顕著に小さくなることを見出した。

本発明において、溶媒に溶解している樹脂量は5~40重量%が適当である。それは5%未満ではフィルムの厚さが薄くなりすぎ、厚くできない。他方40重量%を超えると、粘度が高くなりすぎ作業性が悪くなるからである。

本発明においては、ポリイミドワニスとして2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸を用いているため、イミド化後においても、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどの極

\*する。

そして、本発明の第2の発明は、第1の発明の光学材料用ポリイミドワニスの製造方法に関する発明であって、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸をイミド化後、生成物に溶媒を添加するか、又は生成物を溶媒に加えるか、あるいは生成したポリイミドを単離して溶媒に加えることにより、イミド化したものを溶媒に溶解することを特徴とする。

本発明は、下記の構造式I:

ヘキサフルオロプロパン二無水物と、下記の構造式II:

性有機溶媒やアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどの低沸点有機溶媒に可溶である。また、イミド化の手法としては、加熱処理、無水酢酸を用いる化学的処理が挙げられる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明の光学材料用ポリイミドワニスについて、詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

ポリイミドの比率は、ポリアミック酸とポリイミドの分子構造の違いによる分子中プロトン数の違いに基づいて核磁気共鳴装置で<sup>1</sup>H核測定を行い、試料の7~8.5ppm及び11ppm付近のプロトン積分強度により定量的に評価した。光透過損失の測定は波長633nmのHe-Neレーザ光を用い、導波路に沿う導波ストリーク光の強度変化から計算する電子情報通信学会論文誌C、第J71-C巻、第543~460頁(1988)記載の方法により行った。

実施例1

三角フラスコに、前記の構造式Iで表される2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物2.225g(5.0×10<sup>-3</sup>モル)と、前記の構造式IIで表される2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル1.601g(5.0×10<sup>-3</sup>モル)を21.662gのN,N-ジメチルアセトアミド中、窒素雰囲気下で混合・かくはんし、室温で24時間反応を進め、濃度

15重量%のポリアミック酸溶液（ポリイミドワニス）を得た。次に、このポリアミック酸溶液約3gを開栓した広口びんに量り取り、70℃で12時間風乾した後、200℃で1時間熱処理し、N,N-ジメチルアセトアミドを加えて溶解し、濃度20重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の一部をシリコンウエハ上にスピ  
ンコートし、70℃で2時間風乾した後、シリコンウエハからはく離し、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解して核磁気共鳴装置で分析を行ったところ、98%イミド化していることが確認できた。次に、残りのポリアミック酸溶液を石英板上にスピ  
ンコートし、70℃×2時間、200℃×1時間、300℃×1時間の熱処理を行い、厚さ約18μmのポリイミドフィルムを形成した。このポリイミドフィルムの光透過損失は、後記表1に他の例と共に示すように、0.3dB/cmであった。

#### 実施例 2

実施例1で作製した濃度15重量%のポリアミック酸溶液（ポリイミドワニス）約3gを開栓した広口びんに量り取り、70℃で12時間風乾した後、130℃で1時間熱処理し、N,N-ジメチルアセトアミドを加えて溶解し、濃度20重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の一部を用い、実施例1と同様に核磁気共鳴分析を行ったところ、60%イミド化していることが確認できた。次に、残りのポリアミック酸溶液を石英板上にスピ  
ンコートし、70℃×2時間、200℃×1時間、300℃×1時間の熱処理を行い、厚さ約8μmのポリイミドフィルムを形成した。このポリイミドフィルムの光透過損失は表1に示すように、0.3dB/cmであった。

#### 実施例 3

実施例1で作製した濃度15重量%のポリアミック酸溶液（ポリイミドワニス）約3gを開栓した広口びんに量り取り、70℃で12時間風乾した後、100℃で10時間熱処理し、N,N-ジメチルアセトアミドを加えて溶解し、濃度30重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の一部を用い、実施例1と同様に核磁気共鳴分析を行ったところ、22%イミド化していることが確認できた。次に、残りのポリアミック酸溶液を石英板上にスピ  
ンコートし、70℃×2時間、200℃×1時間、300℃×1時間の熱処理を行い、厚さ約47μmのポリイミドフィルムを形成した。このポリイミドフィルムの光透過損失は表1に示すように、0.1dB/cmであった。

#### 比較例 1

実施例1で作製した濃度15重量%のポリアミック酸溶液（ポリイミドワニス）の一部を用い、実施例1と同様に核磁気共鳴分析を行い、ポリアミック酸がほとんどイミド化していない（イミド化率2%以下）ことを確認した。次に、残りのポリアミック酸溶液を石英板上にスピ  
ンコートし、70℃×2時間、200℃×1時間、300℃×1時間の熱処理を行い、厚さ約18μmのポリイミドフィルムを形成した。このポリイミドフィルムの光透過損失

は、表1に示すように、1.7dB/cmであった。

#### 比較例 2

実施例1で作製した濃度15重量%のポリアミック酸溶液（ポリイミドワニス）約3gを開栓した広口びんに量り取り、70℃で12時間風乾した後、100℃で1時間熱処理し、N,N-ジメチルアセトアミドを加えて溶解し、濃度30重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の一部を用い、実施例1と同様に核磁気共鳴分析を行ったところ、18%イミド化していることが確認できた。次に、残りのポリアミック酸溶液を石英板上にスピ  
ンコートし、70℃×2時間、200℃×1時間、300℃×1時間の熱処理を行い、厚さ約23μmのポリイミドフィルムを形成した。このポリイミドフィルムの光透過損失は表1に示すように、2.9dB/cmであった。

#### 比較例 3

実施例1で作製した濃度15重量%のポリアミック酸溶液（ポリイミドワニス）約3gを開栓した広口びんに量り取り、70℃で24時間風乾した後、250℃で1時間熱処理し、N,N-ジメチルアセトアミドを加えて溶解し、濃度20重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の一部を用い、実施例1と同様に核磁気共鳴分析を行ったところ、99%イミド化していることが確認できた。次に、残りのポリアミック酸溶液を石英板上にスピ  
ンコートし、70℃×2時間、200℃×1時間、300℃×1時間の熱処理を行い、厚さ約14μmのポリイミドフィルムを形成した。このポリイミドフィルムの光透過損失は表1に示すように、1.2dB/cmであった。

#### 比較例 4

実施例1で作製した濃度15重量%のポリアミック酸溶液（ポリイミドワニス）約3gを開栓した広口びんに量り取り、70℃で24時間風乾した後、300℃で1時間熱処理し、N,N-ジメチルアセトアミドを加えて溶解し、濃度20重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の一部を用い、実施例1と同様に核磁気共鳴分析を行ったところ、99%イミド化していることが確認できた。次に、残りのポリアミック酸溶液を石英板上にスピ  
ンコートし、70℃×2時間、200℃×1時間、300℃×1時間の熱処理を行い、厚さ約15μmのポリイミドフィルムを形成した。このポリイミドフィルムの光透過損失は表1に示すように、2.0dB/cmであった。

これらの結果から、本発明の光学材料用ポリイミドワニスを用いて作製したポリイミドフィルムは光透過損失が小さいことが明らかになった。

表1 ポリイミドフィルムの光透過損失

実施例	イミド化処理	イミド化率 (%)	光透過損失 (dB/cm)
実施例 1	200℃×1h	98	0.3
実施例 2	130℃×1h	60	0.3

実施例	イミド化処理	イミド化率 (%)	光透過損失 (dB/cm)
実施例 3	100℃×10h	22	0.1
比較例 1	なし	2以下	1.7
比較例 2	100℃×1h	18	2.9
比較例 3	250℃×1h	99	1.2
比較例 4	300℃×1h	99	2.0

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の光学材料用ポリイミドワニスは、従来のポリアミック酸溶液に比べ、ポリイミドフィルムにしたときの光透過性が優れているという利点があるため、耐熱性に優れ、光透過損失の小さい光学材料を製造することができる。